

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-271607

(43)Date of publication of application : 19.10.1993

(51)Int.Cl.

C09D133/04
C09D133/14
C09D183/04

(21)Application number : 04-097186

(71)Applicant : KANEGAFUCHI CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing : 23.03.1992

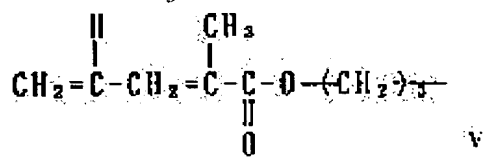
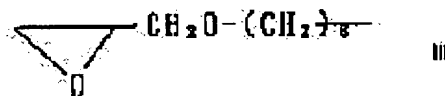
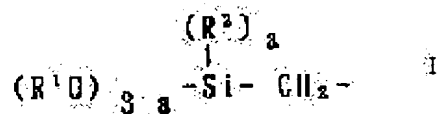
(72)Inventor : NANBU TOSHIRO
KAWAGUCHI HIROTOSHI
ONARI HIDEYUKI
ANDOU NAOTAMI
FURUKAWA HISAO

(54) THERMOSETTING TOPCOATING COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a coating composition which gives a cured coating film having an excellent balance between the retention of water repellency and adhesion in recoating in incorporating a specific acrylic resin, an acrylic copolymer, a partial hydrolyzate of a specific silane compound, and other ingredient(s).

CONSTITUTION: The objective composition comprises a hydroxylated acrylic resin; an acrylic copolymer having an alkoxysilyl group and represented by formula I (wherein R1 is a 1-10C alkyl, R2 is H or a 1-10C alkyl, aryl, or aralkyl, and (a) is 0, 1, or 2); an organopolysiloxane; and a condensate obtained by partially hydrolyzing at least one of silane compounds represented by formula II (wherein R1 is a 1-30C alkyl, aryl, or aralkyl, the group of formula III, IV, or V, etc., and (n) is 0-3), where the condensate contains a hydrolyzable methoxysilyl group and having a number-average mol.wt. of 250-2,500, and/or an alcohol having a boiling point of 120° C or higher.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

28.10.1998

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

3108516

[Date of registration]

08.09.2000

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-271607

(43)公開日 平成 5 年(1993)10月19日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 D 133/04	P F Y	7921-4 J		
133/14	P G G	7921-4 J		
183/04	P M U	8319-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数 5 (全 17 頁)

(21)出願番号	特願平4-97186	(71)出願人	000000941 鐘淵化学工業株式会社 大阪府大阪市北区中之島 3 丁目 2 番 4 号
(22)出願日	平成 4 年(1992) 3 月23日	(72)発明者	南部 俊郎 兵庫県神戸市垂水区つつじが丘 7 丁目1722 -20
		(72)発明者	川口 広利 兵庫県神戸市兵庫区御崎本町 1 丁目 1 - 6 -1508
		(72)発明者	大成 英之 兵庫県高砂市梅井 3 丁目 5 -13
		(74)代理人	弁理士 松尾 智弘
		最終頁に続く	

(54)【発明の名称】 熱硬化性上塗塗料組成物

(57)【要約】

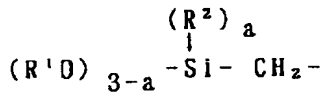
【構成】水酸基を有するアクリル樹脂 (A) と、特定のアルコキシシリル基含有アクリル共重合体 (B) と、オルガノポリシロキサン (C) と、特定のシラン化合物の 1 種単独又は 2 種以上からなる混合物を部分加水分解して得た縮合物であって、加水分解性のメトキシシリル基を有し、数平均分子量が 2 5 0 ~ 2 , 5 0 0 である部分加水分解縮合物 (D) および／または沸点 1 2 0 ° C 以上のアルコール (E) と、からなる。

【効果】撥水性の保持性およびリコート密着性の物性バランスに優れた硬化塗膜を与える。

【特許請求の範囲】

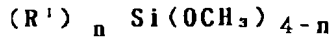
【請求項1】 水酸基を有するアクリル樹脂（A）と、下記一般式化1で表されるアルコキシシリル基含有アクリル共重合体（B）と、オルガノポリシロキサン（C）と、下記一般式化2で表されるシラン化合物の1種単独又は2種以上からなる混合物を部分加水分解して得た縮合物であって、加水分解性のメトキシシリル基を有し、数平均分子量が250～2,500である部分加水分解縮合物（D）および／または沸点120℃以上のアルコール（E）と、からなることを特徴とする熱硬化性上塗塗料組成物。

【化1】



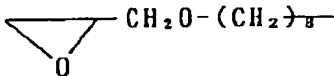
〔ただし、化1中、R¹は炭素数1～10のアルキル基、R²は水素原子、または、炭素数1～10のアルキル基、炭素数1～10のアリール基および炭素数1～10のアラルキル基よりなる群から選ばれた1価の炭化水素基、aは0、1または2である。〕

【化2】

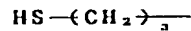


〔ただし、化2中、R¹は炭素数1～30のアルキル基、炭素数1～30のアリール基、炭素数1～30のアラルキル基、もしくは化3、化4、化5、化6、化7または化8で表される1価の基、nは0～3の整数である。〕

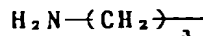
【化3】



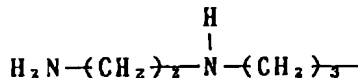
【化4】



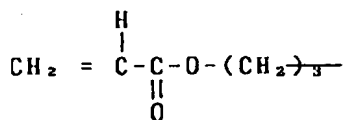
【化5】



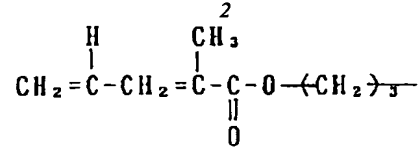
【化6】



【化7】



【化8】



【請求項2】 前記水酸基を有するアクリル樹脂（A）は、その水酸基価が10～300mg KOH/gであり、その数平均分子量が1,500～40,000である請求項1記載の熱硬化性上塗塗料組成物。

【請求項3】 前記アルコキシシリル基含有アクリル共重合体（B）は、分子内に重合性二重結合とアルコキシシリル基とを有するアルコキシシリル基含有モノマー単位を5～90重量%含有する重合体である請求項1記載の熱硬化性上塗塗料組成物。

【請求項4】 前記オルガノポリシロキサン（C）は、末端および／または側鎖に反応性官能基を有する請求項1記載の熱硬化性上塗塗料組成物。

【請求項5】 前記部分加水分解縮合物（D）は、メチルトリメトキシシランを部分加水分解して得た縮合物である請求項1記載の熱硬化性上塗塗料組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、熱硬化性組成物に係わり、詳しくは、たとえば建築外装、自動車、産業機械、スチール製家具、家電用品、プラスチック部材の上塗塗料に適用して好適な熱硬化性上塗塗料組成物に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】 従来、熱硬化性塗料として、アルキドメラミン樹脂塗料、アクリルメラミン樹脂塗料、エポキシメラミン樹脂塗料などが知られている。これらの塗料は、揮発性のメラミンをポリオールを架橋剤として使用するものであるため、発生する副生物による臭気が問題視されていた。

【0003】 また、メラミンを架橋剤とする上記従来の塗料は、撥水性（水の接触角）の保持性や耐候性の点で未だ充分なものとはいえず、このため、近年、とくに自動車用塗料などにおいて、省資源、省エネルギー化の観点から、メンテナンスフリーの撥水性の保持性および耐候性に優れた高性能塗料の開発が囑望されていた。

【0004】 これらの問題を解決するため、従来のポリオールおよびメラミンによる架橋形式とは全く異なる形式で架橋し、耐候性、耐薬品性、耐溶剤性などに優れた硬化塗膜を与える、ポリオールおよび加水分解性シリル基含有重合体の混合物からなる塗料が提案されている（特開平1-141952号公報参照）。

【0005】 しかしながら、この混合物からなる塗料には、撥水性の保持性およびリコート密着性の物性バランスが総じてよくないという問題があった。

【0006】 本発明は、かかる事情に鑑みなされたもの

3

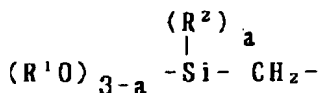
であって、その目的とするところは、撥水性の保持性およびリコート密着性の物性バランスに優れた硬化塗膜を与え得る、特に上塗塗料として用いて好適な熱硬化性上塗塗料組成物を提供するにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するための本発明に係る熱硬化性上塗塗料組成物は、水酸基を有するアクリル樹脂（A）と、下記一般式化1で表されるアルコキシシリル基含有アクリル共重合体（B）と、オルガノポリシロキサン（C）と、下記一般式化2で表されるシラン化合物の1種単独又は2種以上からなる混合物を部分加水分解して得た縮合物であって、加水分解性のメトキシシリル基を有し、数平均分子量が250～2,500である部分加水分解縮合物（D）および／または沸点120℃以上のアルコール（E）と、からなる。

【0008】

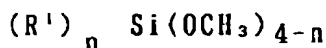
【化9】



【0009】〔ただし、化1中、R¹は炭素数1～10のアルキル基、R²は水素原子、または、炭素数1～10のアルキル基、炭素数1～10のアリール基および炭素数1～10のアラルキル基よりなる群から選ばれた1価の炭化水素基、aは0、1または2である。〕

【0010】

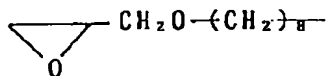
【化10】



【0011】〔ただし、化2中、R¹は炭素数1～30のアルキル基、炭素数1～30のアリール基、炭素数1～30のアラルキル基、もしくは化3、化4、化5、化6、化7または化8で表される1価の基、nは0～3の整数である。〕

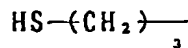
【0012】

【化11】



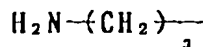
【0013】

【化12】



【0014】

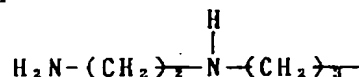
【化13】



【0015】

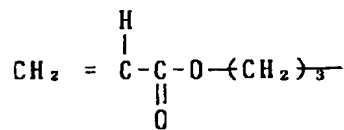
4

【化14】



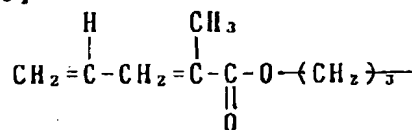
【0016】

【化15】



【0017】

【化16】



20

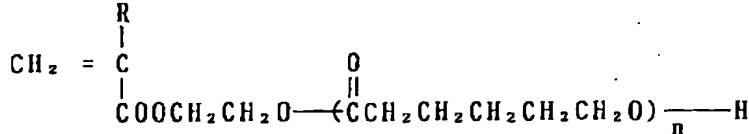
【0018】本発明における水酸基を有するアクリル樹脂（A）は、焼付直後の硬化物に、硬度、耐溶性などの諸物性を発現させるためのものである。その主鎖が実質的にアクリル共重合体からなるため、その硬化物は耐候性、耐薬品性、耐水性などに優れたものとなる。

【0019】水酸基を有するアクリル樹脂（A）は、たとえば水酸基含有ビニル系重合性化合物とアクリル酸、メタクリル酸、またはこれらの誘導体などを共重合させることにより得られる。

【0020】この場合の水酸基含有ビニル系重合性化合物としては、たとえば2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタアクリレート（以下、アクリレートおよびメタアクリレートを「（メタ）アクリレート」と総称する）、1-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシエチルビニルエーテル、N-メチロール（メタ）アクリルアミド、東亜合成化学工業社製のアロニクス5700、4-ヒドロキシシスチレン、日本触媒化学工業社製のHE-10、HE-20、HP-10およびHP-20（以上、いずれも末端に水酸基を有するアクリル酸エステルオリゴマー）、日本油脂社製のブレンマーPPシリーズ（ポリプロピレングリコールメタアクリレート）、ブレンマーPEシリーズ（ポリエチレングリコールモノメタアクリレート）、ブレンマーPEPシリーズ（ポリエチレングリコールポリプロピレングリコールメタアクリレート）、ブレンマーAP-400（ポリプロピレングリコールモノアクリレート）、ブレンマーAE-350（ポリエチレングリコールモノアクリレート）、ブレンマーNKH-5050（ポリプロピレングリコールポリトリメチレンモノアクリレート）およびブレンマーGLM（グリセロールモノメタアクリレート）、水酸基含有ビニル系化合物とε-カプロラクトン

50

との反応により得られるε-カプロラクトン変性ヒドロキシアルキルビニル系モノマーが挙げられる。なかでも、ε-カプロラクトン変性ヒドロキシアルキルビニル系モノマーは、塗膜に、より優れた耐衝撃性および可撓性を付与することができるので、好適である。 *



【0023】化17中、Rは水素原子またはメチル基、nは1以上の整数である。化17で表されるビニル系モノマーの上市品としては、ダイセル社製のPlacel FA-1 (R=H、n=1)、同Placel FA-4 (R=H、n=4)、同Placel FM-1 (R=CH₃、n=1)、同Placel FM-4 (R=CH₃、n=4)、UCC社製のTONE M-100 (R=H、n=2) および同TONE M-201 (R=CH₃、n=1) などが挙げられる。これら水酸基含有ビニル系重合性化合物は、1種単独を用いてもよく、必要に応じて2種以上を併用してもよい。

【0024】水酸基含有ビニル系重合性化合物と共重合可能なアクリル酸またはメタクリル酸の誘導体は特に限定されず、その具体例としては、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、n-ブチル(メタ)アクリレート、イソブチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、ステアリル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、トリフルオロエチル(メタ)アクリレート、ペンタフルオロプロピル(メタ)アクリレート、パーフルオロシクロヘキシル(メタ)アクリレート、(メタ)アクリロニトリル、グリシジル(メタ)アクリレート、ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、(メタ)アクリルアミド、α-エチル(メタ)アクリルアミド、N-ブトキシメチル(メタ)アクリルアミド、N、N-ジメチル(メタ)アクリルアミド、N-メチルアクリルアミド、アクリロイルモルホリン、N-メチロール(メタ)アクリルアミド、東亜合成化学工業社製のマクロモノマーであるAS-6、AN-6、AA-6、AB-6、AK-5、(メタ)アクリル酸のヒドロキシアルキルエステル類等のα、β-エチレン性不飽和カルボン酸のヒドロキシアルキルエステル類とリン酸またはリン酸エステル類との縮合生成物であるリン酸エステル基含有ビニル系化合物、ウレタン結合やシロキサン結合を含む(メタ)アクリレートが挙げられる。

【0025】水酸基を有するアクリル樹脂(A)は、50重量%(以下、「%」と略記する)を越えない範囲で、主鎖にウレタン結合やシロキサン結合により形成さ

*【0021】かかるε-カプロラクトン変性ヒドロキシアルキルビニル系モノマーの代表例としては、下記一般式化17で表されるビニル系モノマーが挙げられる。

【0022】

【化17】

れた部分を含んでいてもよく、(メタ)アクリル酸誘導体以外のモノマーに由来する部分を含んでいてもよい。

【0026】上記モノマーには制限はなく、その具体例としては、スチレン、α-メチルスチレン、クロロスチレン、スチレンスルホン酸、ビニルトルエン等の芳香族炭化水素系ビニル系化合物；マレイン酸、フマル酸、イタコン酸等の不飽和カルボン酸、それらの塩(アルカリ金属塩、アンモニウム塩、アミン塩など)、それらの酸無水物(無水マレイン酸など)、または、それらと炭素数1~20の直鎖または分岐のアルコールとのジエステルまたはハーフエステル等の不飽和カルボン酸エステル；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ジアリルフタレート等のビニルエステルやアリル化合物；ビニルピリジン、アミノエチルビニルエーテル等のアミノ基含有ビニル系化合物；イタコン酸ジアミド、クロトンアミド、マレイン酸ジアミド、フマル酸ジアミド、N-ビニルピロリドン等のアミド基含有ビニル系化合物；メチルビニルエーテル、シクロヘキシルビニルエーテル、塩化ビニル、塩化ビニリデン、クロロブレン、プロピレン、ブタジエン、イソブレン、フルオロオレフィンマレイミド、N-ビニルイミダゾール、ビニルスルホン酸等のその他のビニル系化合物が挙げられる。

【0027】水酸基を有するアクリル樹脂(A)の合成方法としては、t-ブチルパーオキシアセート等の過氧化物系ラジカル開始剤や、アゾビスイソブチロニトリル等のアゾ系ラジカル開始剤を用いる溶液重合法が、合成が容易である点で好ましい。

【0028】溶液重合法においては、必要に応じてn-ドデシルメルカプタン、t-ドデシルメルカプタン、n-ブチルメルカプタンなどの連鎖移動剤を用いて分子量を調整するようにしてもよい。また、溶液重合に使用する溶剤は、原料モノマーなどに対して非反応性の溶剤であれば特に限定されない。

【0029】また、水酸基を有するアクリル樹脂(A)は、たとえばヘプタン、ペンタン等の非極性有機溶剤に不溶性の重合体粒子を分散させた非水ディスページョンタイプとしてもよい。

【0030】水酸基を有するアクリル樹脂(A)の分子量はとくに制限されないが、本発明に係る硬化性組成物から形成される耐久性等の硬化塗膜の物性(以下、「塗

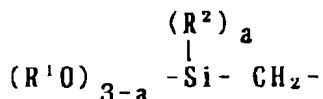
7

膜物性」と称する)の点で、数平均分子量が、1,500~40,000のものが好ましく、3,000~25,000のものがより好ましい。また、水酸基を有するアクリル樹脂(A)は、十分に架橋し得る個数の水酸基を有するものでなければならず、強度および耐久性の点で、水酸基価が、10~300mg KOH/gであるものが好ましく、30~150mg KOH/gであるものがより好ましい。水酸基を有するアクリル樹脂(A)は1種単独を用いてもよく、必要に応じて2種以上を併用してもよい。

【0031】本発明におけるアルコキシシリル基含有アクリル共重合体(B)は、下記一般式化18で表されるアルコキシシリル基を1分子中に少なくとも1個、好ましくは2個以上有するものである。1分子中のアルコキシシリル基の平均個数が1個未満であると、得られる塗膜の耐溶剤性が悪くなる。

【0032】

【化18】



【0033】ただし、化18中、R¹は炭素数1~10、好ましくは1~4のアルキル基、R²は水素原子、または、炭素数1~10、好ましくは、1~4のアルキル基、炭素数1~10のアリール基、炭素数1~10のアラルキル基よりなる群から選ばれた1価の炭化水素基、aは0、1または2である。

【0034】化18で表されるアルコキシシリル基は、アルコキシシリル基含有アクリル共重合体(B)の主鎖の末端に含まれていてもよく、側鎖に含まれていてもよく、また主鎖の末端および側鎖の双方に含まれていてもよい。

【0035】R¹の炭素数が10を越えると、アルコキシシリル基の加水分解反応性が低下し、R¹がアルキル基以外の基、例えばフェニル基、ベンジル基であっても、加水分解反応性が低下する。

【0036】R¹の具体例としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基が挙げられる。R²におけるアルキル基の具体例としては、R¹の説明のところで挙げたものと同様のアルキル基が挙げられ、アリール基の具体例としては、フェニル基が挙げられ、またアラルキル基の具体例としては、ベンジル基が挙げられる。

【0037】化18で表されるアルコキシシリル基の具体例としては、後述するアルコキシシリル基含有モノマーに含まれるアルコキシシリル基が挙げられる。

【0038】アルコキシシリル基含有アクリル共重合体(B)は、その主鎖が実質的にアクリル共重合体からなるため、得られる硬化物は耐候性、耐薬品性、耐水性な

8

どに優れたものとなる。また、アルコキシシリル基が炭素原子に直接結合しているため、硬化物は耐水性、耐アルカリ性、耐酸性などに優れたものとなる。

【0039】アルコキシシリル基含有アクリル共重合体(B)の数平均分子量は、本発明に係る熱硬化性上塗塗料組成物から得られる塗膜物性の点から、1,000~30,000の範囲が好ましく、3,000~25,000の範囲がより好ましい。

【0040】アルコキシシリル基含有アクリル共重合体(B)は、たとえばアクリル酸、メタクリル酸、それらの誘導体などと、アルコキシシリル基含有モノマーとの共重合により得ることができる。

【0041】上記アクリル酸またはメタクリル酸の誘導体は特に制限されず、その具体例としては、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、ステアシル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、トリフルオロエチル(メタ)アクリレート、ペンタフルオロプロピル(メタ)アクリレート、パーフルオロシクロヘキシル(メタ)アクリレート、(メタ)アクリロニトリル、グリシジル(メタ)アクリレート、ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、(メタ)アクリルアミド、α-エチル(メタ)アクリルアミド、N-ブトキシメチル(メタ)アクリルアミド、N,N-ジメチルアクリルアミド、N-メチルアクリルアミド、アクリロイルモルホリン、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、N-メチロール(メタ)アクリルアミド、東亜合成化学工業社製のアロニクスM-5700、東亜合成化学工業社製のマクロモノマーであるAS-6、AN-6、AA-6、AB-6、AK-5、ダイセル社製のPlacel FA-1、Placel FA-4、Placel FM-1、Placel FM-4、(メタ)アクリル酸のヒドロキシアルキルエステル類等のα、β-エチレン性不飽和カルボン酸のヒドロキシアルキルエステル類とリン酸またはリン酸エステル類との縮合生成物であるリン酸エステル基含有ビニル系化合物、ウレタン結合やシロキサン結合を含む(メタ)アクリレートが挙げられる。

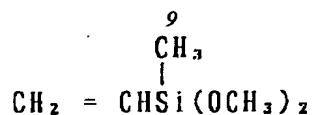
【0042】上記アルコキシシリル基含有モノマーとしては重合性二重結合を有すること以外は特に制限はなく、その具体例としては、下記化19~化30で表される化合物が挙げられる。その他、末端にアルコキシシリル基をウレタン結合またはシロキサン結合を介して有する(メタ)アクリレートなども含まれる。

【0043】

【化19】

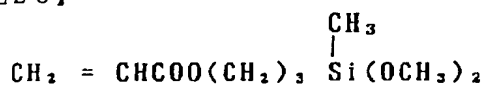
(6)

特開平5-271607



【0044】

【化20】



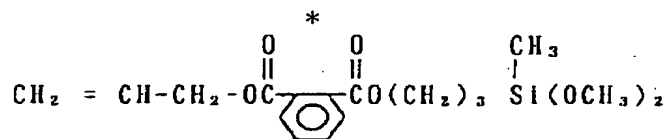
【0045】

【化21】



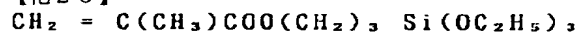
【0046】

【化22】



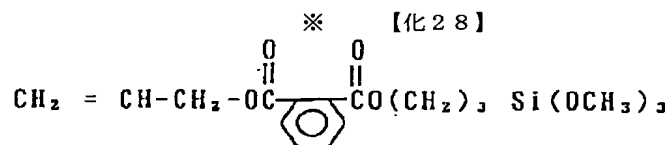
【0050】

【化26】



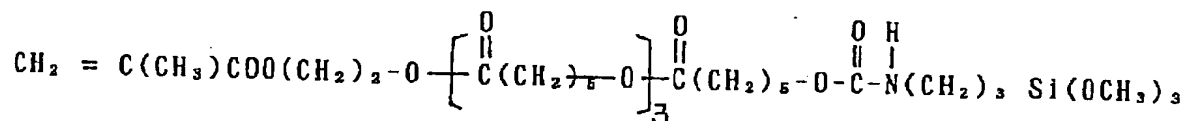
【0051】

【化27】



【0053】

【化29】



【0054】

【化30】



【0047】

【化23】



【0048】

【化24】



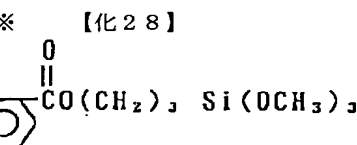
【0049】

【化25】



【0052】

【化28】





【００５６】アルコキシシリル基含有アクリル共重合体（Ｂ）には、５０％を越えない範囲で、主鎖にウレタン結合やシロキサン結合により形成された部分が含まれていてもよく、（メタ）アクリル酸誘導体以外のモノマー

$$(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}-\text{S}-\text{S}-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$$

-7-

13

ン、シクロヘキサンなど)、酢酸エステル類(酢酸エチル、酢酸ブチルなど)、エーテル類(エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノ n -ブチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート)、ケトン類(メチルエチルケトン、アセト酢酸エチル、アセチルアセトン、メチルイソブチルケトン、アセトンなど)など、原料モノマーに対して非反応性の溶剤であれば特に制限なく用いることができる。本発明におけるアルコキシシリル基含有アクリル共重合体(B)は、1種単独で用いてもよく、用途に応じて2

【0062】本発明における、水酸基を有するアクリル樹脂(A)とアルコキシシリル基含有アクリル共重合体(B)との配合割合については特に制限はないが、

(A)/(B)成分比が重量比で9/1~1/9の範囲が好ましく、8/2~2/8の範囲がより好ましい。

(A)/(B)成分比が9/1を越えると本発明の組成物から得られる塗膜の耐水性が低下する傾向があり、1/9未満であると水酸基を有するアクリル樹脂(A)の配合効果が十分に得られなくなる傾向がある。

【0063】本発明におけるオルガノポリシロキサン(C)は、塗膜に撥水性を付与し、水のハジキ(たとえば耐候性試験後の水のハジキ)を持続させるとともに、塵埃等の汚染物の付着を防止するためなどに用いられる成分であり、末端および/または側鎖に反応性官能基を有し、水酸基を有する樹脂(A)およびアルコキシシリル基含有重合体(B)と相溶性のあるものであれば、特に制限されずに用いることができる。

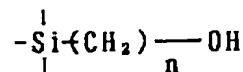
【0064】オルガノポリシロキサン(C)は、線状、分岐状、網状、環状のいずれの構造のものであってもよく、またオルガノ基(有機基)としては、水素原子、アルキル基、アルケニル基、アリール基、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基、アリル基、フェニル基などが挙げられる。なかでも、工業的に製造されており、安価である、メチル基、ビニル基、フェニ

14

*ル基などのオルガノ基が実用上有利である。上記反応性官能基としては、シラノール基、アルコキシシリル基、アルコール性水酸基、グリシジル基、アミノ基、メルカプト基、カルボキシ基、アミド基、ビニル基、(メタ)アクリロキシ基などが挙げられる。なかでも、シラノール基、アルコキシシリル基、下記化32で表されるアルコール性水酸基が好ましい。反応性官能基の個数は、オルガノポリシロキサン(C)1分子中に1個以上が好ましい。

【0065】

【化32】

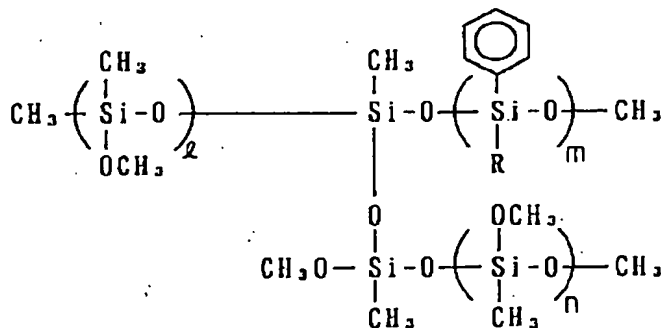


【0066】オルガノポリシロキサン(C)の分子量は、水酸基を有するアクリル樹脂(A)およびアルコキシシリル基含有アクリル共重合体との相溶性のある範囲において適宜選択可能であるが、分子量が大きくなるにつれて前記相溶性は低下するので、ケイ素原子を2~300個含むものが好ましく、2~100個のものがより好ましく、3~50個のものが特に好ましい。

【0067】オルガノポリシロキサン(C)の具体例としては、次のものが挙げられる。すなわち、反応性官能基としてアルコキシシリル基を有するものとしては、下記化33、化34、化35または化36で表されるものが、反応性官能基としてシラノール基を有するものとしては、化37、化38、化39または化40で表されるものが、その他の反応性官能基を有するものとしては、化41、化42、化43または化44で表されるものが、さらに水酸基を有するアクリル樹脂(A)またはアルコキシシリル基含有アクリル共重合体(B)と共重合可能なものとしては、化55、化56または化57で表されるものが、それぞれ例示される。

【0068】

【化33】



【0069】【化33中、Rはフェニル基、炭素数1~4のアルキル基、および、水酸基よりなる群から選ばれた1個の基、l、m、nはそれぞれ1~5の整数である。】

【0070】

【化34】



【0074】

【化36】

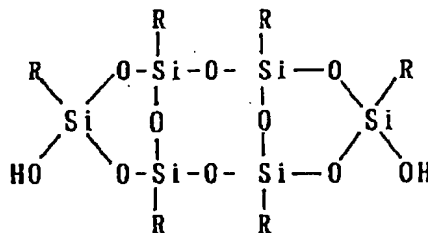
【 0 0 7 2 】

【化 3 5】



【 0 0 7 6 】

【化 3 7】



【化38】

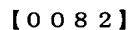


【 0 0 8 1 】

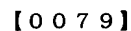
【化 4 1】



【化39】



【化 4 2】

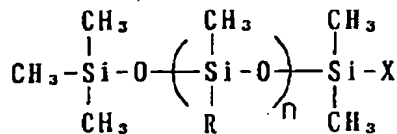


【化40】

17

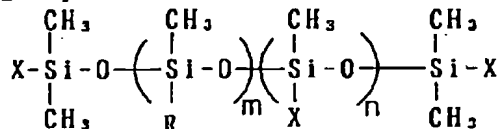
【0083】

【化43】



【0084】

【化44】



【0085】〔化41～化44中、Xは下記化45～化54の中から選ばれた有機官能基、Rはメチル基、フェニル基またはC₆H₅CH₂CH₂-基、n及びmは1～50の整数である。〕

【0086】

【化45】



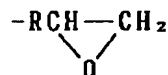
【0087】

【化46】



【0088】

【化47】



【0089】

【化48】



【0098】〔化55中、nは1～50の整数である。〕

18

*【0090】

【化49】



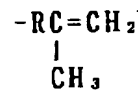
【0091】

【化50】



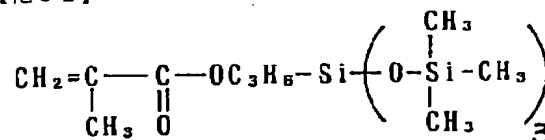
【0092】

10 【化51】



【0093】

【化52】



20

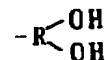
【0094】

【化53】



【0095】

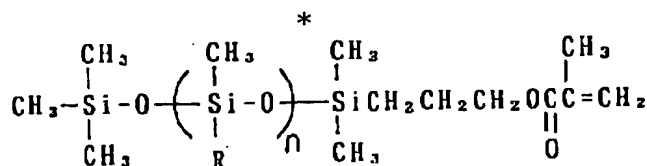
【化54】



30 【0096】〔化45～化54中、RおよびR'は炭素数1～5のアルキル基である。〕

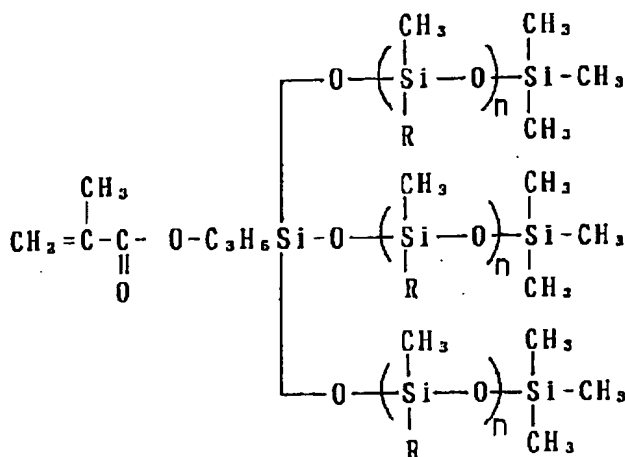
【0097】

【化55】



【0099】

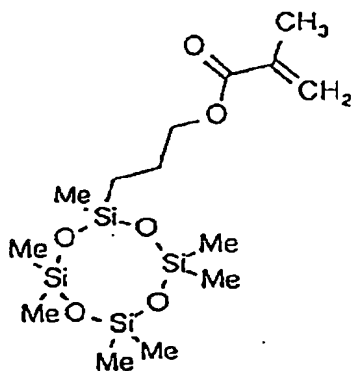
【化56】



【0100】〔化56中、Rはメチル基、フェニル基またはC₆H₅CH₂CH₂-基、nは1～50の整数である。〕

【 0 1 0 1 】

【化57】



【０１０２】上記オルガノポリシロキサン（Ｃ）は、１種単独を用いてもよく、必要に応じて２種以上を併用してもよい。オルガノポリシロキサン（Ｃ）の配合量は、水酸基を有するアクリル樹脂（Ａ）およびアルコキシシリル基含有アクリル共重合体（Ｂ）の固形分総量１００重量部（以下、「部」と略記する。）に対して、通常０．０１～１００部、好ましくは０．０５～５０部である。配合量が０．０５部未満であると、撥水性などが十分に発現され難く、５０部を越えると、相溶性、ハジキなどの点で問題が生じる。

【0103】本発明における部分加水分解縮合物（D）の具体例としては、メチルシリケート、メチルトリメトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、ブチルトリメトキシシラン、オクチルトリメトキシシラン、ドデシルトリメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシ

シラン、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 N - β -アミノエチル- γ -プロピルトリメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジエチルジメトキシシラン、ジブチルジメトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、ビニルメチルジメトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、トリメチルメトキシシラン、トリエチルメトキシシラン、トリフェニルメトキシシラン等のシラン化合物の部分加水分解縮合物であつて、その平均分子量が250~2,500であるものが例示される。

【０１０４】部分加水分解縮合物（Ｄ）は、上記シラン化合物の１種単独又は２種以上の混合物に、必要量の水を加え、さらに要すれば少量の塩酸、硫酸などを縮合触媒として加え、常温～１００℃の温度で、生成するメタノールを除去しながら縮合を進めることにより容易に得ることができる。

【0105】メチルシリケートを部分加水分解し、縮合させて得られる、メトキシシリル基を有する部分加水分解縮合物の上市品としては、日本コルケート社のメチルシリケート47、メチルシリケート51、メチルシリケート55、メチルシリケート58、メチルシリケート60が挙げられ、またメチルトリメトキシシラン、ジメチルジメトキシシランなどを部分加水分解し、縮合させて得られる、メトキシシリル基を有する部分加水分解縮合物の上市品としては、信越化学社のAFP-1、AFP-2、AFP-6、KR213、KR217、KR9218；東芝シリコン社のTRS165、TR3357；日本ユニカー社のY-1567、FZ-3701、FZ-3704などが挙げられる。

【０１０６】上記部分加水分解縮合物（Ｄ）の配合量は、水酸基を有するアクリル樹脂（Ａ）およびアルコキシシリル基含有アクリル共重合体（Ｂ）の固形分総量１００部に対して、通常０．０１～１００部、好ましくは０．５～２０部である。

【0107】本発明における沸点120°C以上のアルコール(E)の具体例としては、n-アミルアルコール、イソアミルアルコール、3-メトキシブチルアルコール、n-ヘキシルアルコール、2-メチルペンタノール、第二ヘキシルアルコール、2-エチルブチルアルコール、第二ヘブチルアルコール、ヘプタノール、n-オクタールアルコール、2-エチルヘキシルアルコール、第二オクタールアルコール、ノニルアルコール、2,6-ジメチル-4-ヘプタノール、n-デカノール、n-ドデカノール、第二ウンデシルアルコール、トリメチルノニルアルコール、第二テトラデシルアルコール、フェノール、シクロヘキサノール、メチルシクロヘキサノール、3,3,5-トリメチルシクロヘキサノール、ベンジルアルコール、ジアセトンアルコールが挙げられる。

【0108】アルコール(D)の沸点が120°Cよりも低いと、スプレー塗装時、或いは加熱硬化させる前のセッティング中にアルコールが揮発してしまい十分な効果を得ることができない。アルコール(D)は、沸点が高いために、硬化最終時まで塗膜に残る。それによって最終塗膜の表面特性が変わり、硬度と耐衝撃性のバランス及び2コート2ペークでの層間密着性が向上すると考えられる。

【0109】アルコール(E)の配合量は、水酸基を有するアクリル樹脂(A)およびアルコキシシリル基含有アクリル共重合体(B)の樹脂固形分の総量100部に対して3~100部の範囲が好ましく、5~70部の範囲がより好ましい。アルコール(E)の配合量が3部未満であると耐衝撃性、層間密着性が不十分となり、また100部を越えると粘度が低下し、作業性が低下するので、ともに好ましくない。

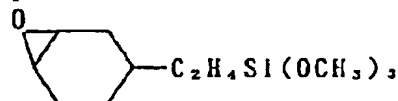
【0110】アルコール(E)は、アクリル樹脂(A)およびアルコキシシリル基含有アクリル共重合体(B)の一方または双方に、それぞれの重合前、重合中、重合後のいずれの時点で配合してもよく、また水酸基を有するアクリル樹脂(A)およびアルコキシシリル基含有アクリル共重合体(B)のブレンド後に配合してもよいが、特にアルコール(E)をアクリル樹脂(A)及びアルコキシシリル基含有アクリル共重合体(B)の重合溶剤に使用すると、アルコールと樹脂の相溶が十分となり効果が安定する。

【0111】硬化時間を短縮するために、本発明に係る熱硬化性上塗塗料組成物に硬化触媒を配合してもよい。その場合の硬化触媒の具体例としては、ジブチルスズラウレート、ジブチルスズジマレート、ジオクチルスズジラウレート、ジオクチルスズジマレート、ジオクチルスズマレートのポリマー、オクチル酸スズ等の有機スズ化合物；リン酸、モノメチルホスフェート、モノエチルホスフェート、モノブチルホスフェート、モノオクチルホスフェート、モノデシルホスフェート、ジメチルホスフェート、ジエチルホスフェート、ジブチルホスフ

エート、ジオクチルホスフェート、ジデシルホスフェート等のリン酸またはリン酸エステル；プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド、シクロヘキセンオキサイド、グリシジルメタクリレート、グリシドール、アクリルグリシジルエーテル、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、下記化58で表される化合物、油化シェルエボキシ社製のカーデュラE、同エポコート828、同エポコート1001等のエボキシ化合物とリン酸および/またはモノ酸性リン酸エステルとの付加反応物；有機チタネート化合物；トリス（エチルアセトアセテート）アルミニウム、トリス（アセチルアセトナート）アルミニウム等の有機アルミニウム化合物；テトラブチルジルコネート、テトラキス（アセチルアセトナート）ジルコニウム、テトライソブチルジルコネート、ブトキシトリス（アセチルアセトナート）ジルコニウム等の有機ジルコニウム化合物；マレイン酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、イタコン酸、クエン酸、コハク酸、フタル酸、トリメリット酸、ピロメリット酸、これらの酸無水物、パラトルエンスルホン酸等の酸性化合物；ヘキシルアミン、ジ-2-エチルヘキシルアミン、N,N-ジメチルドデシルアミン、ドデシルアミン等のアミン類；これらアミンと酸性リン酸エステルとの混合物または反応物；水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ性化合物が挙げられる。

【0112】

【化58】



【0113】上記例示の硬化触媒のうち、有機スズ化合物、酸性リン酸エステル、酸性リン酸エステルとアミンとの混合物または反応物、飽和または不飽和の多価カルボン酸もしくはその酸無水物、反応性シリコン化合物、有機チタネート化合物、有機アルミニウム化合物、有機ジルコニウム化合物またはこれらの2種以上の混合物が、活性が高く好ましい。本発明における硬化触媒は1種単独を用いてもよく、必要に応じて2種以上を併用してもよい。

【0114】硬化触媒の配合量はとくに制限されないが、水酸基を有するアクリル樹脂(A)およびアルコキシシリル基含有アクリル共重合体(B)の樹脂固形分の総量100部に対して、通常0.1~20部の範囲が好ましく、0.1~10部の範囲がより好ましい。硬化触媒の配合量が0.1部未満であると硬化性が低下する傾向があり、20部を越えると塗膜の外観が悪くなる傾向があるので、ともに好ましくない。

【0115】また、本発明に係る熱硬化性組成物は、通

23

常溶剤を配合して用いられる。その場合の溶剤としては、非反応性の溶剤であれば特に制限されずに配合し得、具体例としては、一般の塗料、コーティング剤などに用いられている脂肪族炭化水素類、ハロゲン化炭化水素類、アルキルアルコール類、ケトン類、エステル類、エーテル類、アルコールエステル、ケトンアルコール類、エーテルアルコール類、ケトンエーテル類、ケトンエステル類、エステルエーテル類などが挙げられる。なかでも、組成物の保存安定性が改善される点で、アルキルアルコール類が好ましい。

【0116】上記アルキルアルコール類としては、アルキル基の炭素数が1～10のものが好ましく、たとえばメチルアルコール、エチルアルコール、n-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、n-ブチルアルコール、イソブチルアルコール、s-ブチルアルコール、t-ブチルアルコール、n-アミルアルコール、イソアミルアルコール、ヘキシルアルコール、オクチルアルコール、エチレングリコールモノエーテルなどが挙げられる。本発明における溶媒は1種単独を用いてもよく、必要に応じて2種以上を併用してもよい。

【0117】溶剤としてのアルコールの配合量に特に制限はないが、水酸基を有するアクリル樹脂(A)およびアルコキシシリル基含有アクリル共重合体(B)の樹脂固形分の総量100部に対して、10部以下が好ましく、50部以下がより好ましい。一般に、溶剤の配合量は、水酸基を有するアクリル樹脂(A)およびアルコキシシリル基含有アクリル共重合体(B)の各分子量および両者の組成によって異なり、実用上必要とされる固形分濃度および粘度に合わせて調整される。なお、先に述べた沸点120℃以上のアルコール(E)は、溶剤としても機能するが、この沸点120℃以上のアルコールの配合量に限っては、先に述べた範囲の配合量が好ましい。

【0118】また、長期にわたる繰り返し使用に対して問題のない保存安定性を確保するためには、本発明に係る熱硬化性組成物に、脱水剤を配合することが好ましい。その場合の脱水剤の具体例としては、たとえばオルトギ酸メチル、オルトギ酸エチル、オルト酢酸メチル、オルト酢酸エチル、メチルトリメトキシシラン、γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリ

キシレン	18.0部
スチレン	28.3部
メタクリル酸メチル	7.4部
アクリル酸n-ブチル	32.5部
Placel FM-1	31.8部
2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル	1.8部

混合物の滴下終了後、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル0.2部、トルエン3.8部を1時間かけて滴下した。次いで、110℃で2時間反応させて冷却し、樹脂溶液にキシレンを加えて固形分濃度を60%に調整

24

*メトキシシラン、メチルシリケート、エチルシリケート等の加水分解性エステル化合物が挙げられる。

【0119】脱水剤は、アルコキシシリル基含有アクリル共重合体(B)の重合前に加えてもよく、重合後に加えてもよく、重合中に加えてもよい。

【0120】脱水剤の添加量に特に制限はないが、水酸基を有するアクリル樹脂(A)およびアルコキシシリル基含有アクリル共重合体(B)の樹脂固形分の総量100部に対して、通常100部以下が好ましく、50部以下がより好ましい。

【0121】上記したアルキルアルコールと脱水剤とを併用することにより、保存安定性を著しく改良することができる。

【0122】本発明に係る熱硬化性上塗塗料組成物に、用途に応じて、希釈剤、体質顔料等の顔料、紫外線吸収剤、光安定剤、沈降防止剤、レベリング剤等の添加剤；ニトロセルロース、セルロースアセテートブチレート等の繊維素；エポキシ樹脂、メラミン樹脂、塩化ビニル樹脂、塩素化ポリプロピレン、塩化ゴム、ポリビニルブチラール等の樹脂；充填剤などを添加してもよい。

【0123】本発明に係る熱硬化性上塗塗料組成物を各種塗布方法、たとえば浸漬、吹きつけ、刷毛塗り等の常法により被塗物に塗布した後、通常30℃以上、好ましくは55～350℃で硬化させることにより、被塗物の表面に密着性、耐久性などに優れた硬化塗膜を形成することができる。

【0124】

【実施例】以下、本発明を実施例に基づいてさらに詳細に説明するが、本発明は下記実施例に何ら限定されるものではなく、その要旨を変更しない範囲において適宜変更して実施することが可能なものである。

【0125】〔合成例1〕水酸基を有するアクリル樹脂(A-1)の合成

攪拌機、温度計、還流冷却器、チッ素ガス導入管および滴下ロートを備えた反応容器に、酢酸ブチル31.3部、キシレン9.5部を仕込み、チッ素ガス導入管にてチッ素ガスを導入しつつ110℃に昇温した後、下記に示す組成の混合物を滴下ロートより5時間かけて等速滴下した。

して水酸基を有するアクリル樹脂(A-1)を得た。このアクリル樹脂の水酸基価(mg KOH/g solid)は72、数平均分子量は10,000であった。なお、上記Placel FM-1は、ダイセル社製

25

の、メタクリル酸2-ヒドロキシエチル：ε-カプロラクトン1：1の反応物である。

【0126】〔合成例2〕水酸基を有するアクリル樹脂（A-2）の合成

合成例1と同様の反応容器に、酢酸ブチル31.3部、*

キシレン	18.0部
スチレン	28.3部
メタクリル酸メチル	7.4部
アクリル酸n-ブチル	32.5部
Placcel FM-1	31.8部
FM 0711	5.0部
2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル	1.8部

混合物の滴下終了後、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル0.2部、トルエン3.8部を1時間かけて滴下した。次いで、110°Cで2時間反応させて冷却し、樹脂溶液にキシレンを加えて固形分濃度を60%に調整して水酸基を有するアクリル樹脂（A-2）を得た。このアクリル樹脂の水酸基価（mg KOH/g soli）※

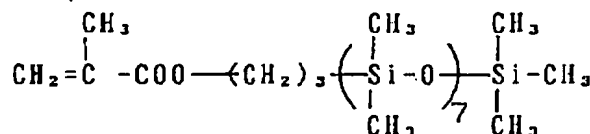
26

*キシレン9.5部を仕込み、チッ素ガス導入管にてチッ素ガスを導入しつつ110°Cに昇温した後、下記に示す組成の混合物を滴下ロートより5時間かけて等速滴下した。

※d)は72、数平均分子量は10,500であった。なお、上記FM 0711は、チッ素社製の、下記化59で表される化合物である。

【0127】

【化59】



【0128】〔合成例3〕アルコキシシリル基含有アクリル共重合体（B-1）の合成

合成例1と同様の反応容器に、キシレン45.9部を仕★

スチレン	12.8部
メタクリル酸メチル	50.1部
メタクリル酸ステアシル	6.9部
γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン	30.2部
キシレン	13.5部
2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル	4.5部

混合物の滴下終了後、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル0.5部、トルエン5部を1時間かけて等速滴下した。次いで、110°Cで2時間熟成した後冷却し、樹脂溶液にキシレンを加えて固形分濃度を60%に調整してアルコキシシリル基含有アクリル共重合体（B-1）を得た。このアルコキシシリル基含有アクリル共重合体（B-1）の数平均分子量は6,000であった。☆40

スチレン	12.8部
メタクリル酸メチル	50.1部
メタクリル酸ステアシル	6.9部
γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン	30.2部
キシレン	13.5部
2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル	4.5部

混合物の滴下終了後、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル0.5部、トルエン5部を1時間かけて等速滴下した。次いで、110°Cで2時間熟成した後冷却し、樹脂溶液にキシレンを加えて固形分濃度を60%に調整

★込み、チッ素ガスを導入しつつ110°Cに昇温した後、下記に示す組成の混合物を滴下ロートより5時間かけて等速滴下した。

☆【0129】〔合成例4〕アルコキシシリル基含有アクリル共重合体（B-2）の合成
合成例1と同様の反応容器に、2-エチルヘキシルアルコール30.0部、キシレン15.9部を仕込み、チッ素ガスを導入しつつ110°Cに昇温した後、下記に示す組成の混合物を滴下ロートより5時間かけて等速滴下した。

スチレン	12.8部
メタクリル酸メチル	50.1部
メタクリル酸ステアシル	6.9部
γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン	30.2部
キシレン	13.5部
2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル	4.5部

してアルコキシシリル基含有アクリル共重合体（B-2）を得た。このアルコキシシリル基含有アクリル共重合体（B-2）の数平均分子量は6,300であった。

【0130】〔合成例5〕アルコキシシリル基含有アクリル共重合体（B-3）の合成

27

リル共重合体 (B-3) の合成

合成例1と同様の反応容器に、キシレン45.9部を仕込み、チッ素ガスを導入しつつ110°Cに昇温した *

スチレン	12.8部
メタクリル酸メチル	45.1部
メタクリル酸ステアリル	6.9部
γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン	30.2部
キシレン	13.5部
FM 0711	5.0部
2,2'-アゾビスイソブチロニトリル	4.5部

混合物の滴下終了後、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル0.5部、トルエン5部を1時間かけて等速滴下した。次いで、110°Cで2時間熟成した後冷却し、樹脂溶液にキシレンを加えて固形分濃度を60%に調整してアルコキシシリル基含有アクリル共重合体 (B-2) を得た。このアルコキシシリル基含有アクリル共重※

*後、下記に示す組成の混合物を滴下ロートより5時間かけて等速滴下した。

28

※合体 (B-3) の数平均分子量は6,200であった。

【0131】表1に合成例1~5で用いた原料組成を示す。

【0132】

【表1】

原 料		合 成 例				
		1(A-1)	2(A-2)	3(B-1)	4(B-2)	5(B-3)
初期 使用 溶 剤	酢酸ブチル キシレン 2-エチルヘキシルアルコール	31.3 9.5	31.3 9.5	45.9	15.9 30.0	45.9
一回 目 追 加 混 合 物	キシレン	18.0	18.0	13.5	13.5	13.5
	スチレン	28.3	28.3	12.8	12.8	12.8
	メタクリル酸メチル	7.4	7.4	50.1	50.1	45.1
	アクリル酸n-ブチル	32.5	32.5	—	—	—
	Placel FM-1	31.8	31.8	—	—	—
	FM0711	—	5.0	—	—	5.0
	メタクリル酸ステアリル	—	—	6.9	6.9	6.9
二回 目 追 加 混 合 物	γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン	—	—	30.2	30.2	30.2
	2,2'-アゾビスイソブチロニトリル	1.8	1.8	4.5	4.5	4.5
二回 目 追 加 混 合 物	2,2'-アゾビスイソブチロニトリル	0.2	0.2	0.5	0.5	0.5
	トルエン	3.8	3.8	5	5	5
濃度調整		キシレンで固形分濃度60%に調整				
分子量		10000	10500	6000	6300	6200

【0133】(実施例1~9および比較例1~3)表2又は表3に示す各成分を混合し、トップコートクリアー塗料を調製した。脱脂およびリン酸化処理を施した軟鋼板に、自動車用エポキシアミド系カチオン電着プライマーおよび中塗サーフェーサーを塗装した塗板を試験片とし、その上に市販のアクリルメラミン樹脂塗料(シルパーメタリックベース)を塗布した後、ウェット・オン・ウェット方式で、上記各トップコートクリアー塗料にチヌビン900(チバガイギー社製のベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤)およびチヌビン292(チバガイギ

ー社製のヒンダードアミン系光安定剤)を、樹脂固形分100部に対してそれぞれ1部を添加し、スプレー可能な粘度までキシレンにて希釈し、140°Cで30分間焼き付けた。このときのベースコートの乾燥膜厚は約15μm、トップコートクリアー塗料の乾燥膜厚は約30μmであった。表2および表3に、得られた各塗装物の特性をそれぞれ下記の方法により評価した結果を示す。なお、表3には、比較例4として、市販のアクリルメラミン塗料のみを塗装した塗装物の特性も比較のために示してある。

【0134】（接触角）FACE接触角計CA-P型（協和界面科学社製）を用いて、初期および耐候性試験を行った後の各塗装物の水に対する接触角を測定した。耐候性試験は、アトラス社製のユウブコンを用い、紫外線照射時間8時間、水凝集（暗黒）50℃にて4時間を1サイクルとして、合計1400時間促進試験を行った。

【0135】（リコート密着性）上記各塗装物に、さらにアクリルメラミン樹脂塗料（シルバーメタリックペー*

*ス）を塗装した後、ウェット・オン・ウェット方式で、上記トップコートクリアー塗料を塗装し、140℃で30分間焼き付けた。この焼付け後の塗装物をJISK5400に準拠した基盤目試験法により試験した。25/25を評点10点とし、0/25を評点0点として評価した。

【0136】

【表2】

成 分	実 施 例								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
B-1	60	60	60	60	—	—	—	—	—
B-2	—	—	—	—	60	60	60	60	—
B-3	—	—	—	—	—	—	—	—	60
A-1	40	40	—	—	40	40	—	—	—
A-2	—	—	40	40	—	—	40	40	40
PS-340*1	0.18	0.18	—	—	0.18	0.30	—	—	—
AFP-1*2	0.6	—	1.2	0.6	—	1.2	—	0.6	1.2
2-EHA*3	—	12.0	—	18.0	—	—	—	—	12
接 触 角	初期	85	86	87	88	85	90	86	87
	耐候試験後	76	74	78	80	76	81	77	74
リコート密着性	10	10	10	10	10	8	8	9	10
(注) *1: チッ素樹脂、末端シラノール含有ポリジメチルシロキサン樹脂の商 品名 *2: 信越化学社製、シラン化合物の部分加水分解縮合物の商品名 *3: 2-EHA									

【0137】

【表3】

31		32			
成 分		比 較 例			
		1	2	3	4
B - 1		60	60	60	市販の アクリル メラミン 塗料
B - 2		—	—	—	
B - 3		—	—	—	
A - 1		40	40	—	
A - 2		—	—	40	
P S - 340 * 1		0.18	—	—	
A F P - 1 * 2		—	0.6	—	
2 - E H A * 3		—	—	—	
接 触 角	初期	85	78	87	78
	耐候試験後	72	56	76	42
リコート密着性		0	10	0	10

【0138】表2および表3より、本発明に係る熱硬化性上塗塗料組成物は、耐候性試験後も接触角の低減が小さく、またリコート密着性に優れていることが分かる。

【0139】

【発明の効果】本発明に係る熱硬化性上塗塗料組成物は、撥水性の保持性およびリコート密着性の物性バランスに優れるなど、本発明は優れた特有の効果を奏する。

フロントページの続き

(72)発明者 安藤 直民
兵庫県加古郡播磨町野添3丁目130-1

(72)発明者 古川 久夫
兵庫県神戸市北区筑紫が丘4丁目5の7